

PCT/NL 2004 / 000533^{J10259}

07.09.04

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

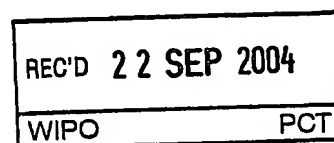
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 3 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 7 8 2 1 1
Application Number:

[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 7 8 2 1 1]

出 願 人 J S R 株 式 会 社
Applicant(s):

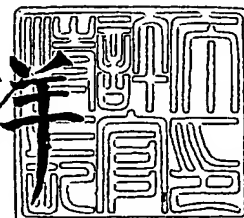


**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 8 月 3 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 6 8 6 7 4

【書類名】 特許願
【整理番号】 JSR10259
【提出日】 平成15年 7月23日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C08F 2/46
C08F 2/44
C08F291/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR株式会社内
【氏名】 篠原 宣康

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR株式会社内
【氏名】 真野 裕之

【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号 JSR株式会社内
【氏名】 田辺 隆喜

【特許出願人】
【識別番号】 000004178
【氏名又は名称】 JSR株式会社

【代理人】
【識別番号】 100086759
【弁理士】
【氏名又は名称】 渡辺 喜平

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 013619
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9805136

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記成分 (A) ~ (D) を含有する放射線硬化性樹脂組成物。

- (A) 表層に重合性不飽和基を有するシリカ粒子
- (B) 2 官能以上のラジカル重合性化合物
- (C) 無機酸及び／又は有機酸の塩
- (D) アルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマ

【請求項 2】

前記無機酸及び／又は有機酸の塩 (C) の少なくとも一部が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンからなる群から選ばれた 1 つのカチオンと過塩素酸イオンとからなる塩であることを特徴とする請求項 1 に記載の放射線硬化性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記アルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマ (D) の少なくとも一部が、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール及びポリプロピレングリコールの共重合体からなる群から選択される 1 又は 2 以上のポリマであることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の放射線硬化性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記アルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマ (D) が、(メタ) アクリレート由来の構造を有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の放射線硬化性樹脂組成物。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の放射線硬化性樹脂組成物に放射線を照射することにより硬化せしめて得られる硬化膜。

【請求項 6】

基材層と、請求項 5 に記載の硬化膜からなる層を有することを特徴とする積層体。

【請求項 7】

前記積層体において、前記基材層と、前記硬化膜からなる第二の層との間に、導電性を有する第一の層を有することを特徴とする請求項 6 に記載の積層体。

【請求項 8】

前記第二の層の表面抵抗が $1 \times 10^{12} \Omega / \square$ 以下であることを特徴とする請求項 7 に記載の積層体。

【請求項 9】

前記第一の層が、アンチモンドープ酸化錫粒子を 50 重量% 以上含有してなることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の積層体。

【請求項 10】

前記第一の層が、ポリアニリンを含有してなることを特徴とする請求項 7 ~ 9 のいずれかに記載の積層体。

【書類名】明細書

【発明の名称】放射線硬化性樹脂組成物、その硬化膜及び積層体

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面抵抗値が低く、また透明性の高い硬化膜を与える放射線硬化性樹脂組成物、その硬化膜、及び該硬化膜からなる層を有する積層体に関する。本発明の積層体は、例えば、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁材、人工大理石等の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のためのハードコーティング材；各種基材の接着剤、シーリング材；印刷インクのバインダー材等として好適に用いることができる。

【背景技術】

【0002】

従来、情報通信機器の性能確保と安全対策の面から、機器の表面に、放射線硬化性組成物を用いて、耐擦傷性、密着性を有する皮膜（ハードコート）や帯電防止機能を有する皮膜（帯電防止膜）を形成することが行われている。

近年、情報通信機器の発達と汎用化は目覚ましいものがあり、ハードコート、帯電防止膜等のさらなる性能向上及び生産性の向上が要請されるに至っている。

【0003】

特に、光学物品、例えば、プラスチックレンズにおいては、静電気による塵埃の付着の防止が要求されており、また、表示パネルにおいても、静電気による塵埃の付着の防止が要求されるようになってきている。

これらの要求に対して、生産性が高く、常温で硬化できることに注目し、放射線硬化性の材料が種々提案されている。

【0004】

例えば、連鎖状の金属粉を含有する組成物（特許文献1参照）、酸化錫粒子、多官能アクリレート、及びメチルメタクリレートとポリエーテルアクリレートとの共重合物を主成分とする組成物（特許文献2参照）、導電性ポリマーで被覆した顔料を含有する導電塗料組成物（特許文献3参照）、3官能アクリル酸エステル、単官能性エチレン性不飽和基含有化合物、光重合開始剤、及び導電性粉末を含有する光ディスク用材料（特許文献4参照）がそれぞれ開示されている。また、シランカップラーで分散させたアンチモンドープされた酸化錫粒子とテトラアルコキシシランとの加水分解物、光増感剤、及び有機溶媒を含有する導電性塗料（特許文献5参照）が開示されている。また、分子中に重合性不飽和基を含有するアルコキシシランと金属酸化物粒子との反応生成物、3官能性アクリル化合物、及び放射線重合開始剤を含有する液状硬化性樹脂組成物（特許文献6参照）が開示されている。

【0005】

しかしながら、このような従来の技術は、それぞれ一定の効果を発揮するものの、近年における、ハードコート、帯電防止膜としての機能を十全に具備することが要請される硬化膜としては必ずしも十分に満足し得るものではなかった。

【0006】

即ち、従来の技術には、粒径の大きい連鎖状の金属粉体を分散させるため透明性が低下する、非硬化性の分散剤を多量に含むため硬化膜の強度が低下する、高濃度の帯電性無機粒子を配合するため透明性が低下する、長期保存安定性が十分ではない、帯電防止性能を有する組成物の製造方法について何らの開示がない等の問題点があり、これらのすべてを解決するものではなかった。

【0007】

帯電防止性能を高めるために導電性粒子を高濃度に配合することは容易に想到し得るが、その場合、一般に、分散性が低下する現象を防止することが困難であった。その結果として、硬化膜のヘイズの増加により透明性が低下するとともに、紫外線透過性の低下により硬化性が低下したり、基材との密着性、塗布液のレベリング性が損なわれるという問題

を避けることができなかった。

また、安定した塗膜性能を維持するためには、帯電防止用組成物としての長期保存安定性が求められており、これらの要求を満たすものは得られていないのが現状である。

【特許文献1】特開昭55-78070号公報

【特許文献2】特開昭60-60166号公報

【特許文献3】特開平2-194071号公報

【特許文献4】特開平4-172634号公報

【特許文献5】特開平6-264009号公報

【特許文献6】特開2000-143924号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、上述の問題に鑑みなされたもので、本発明の目的は、優れた耐擦傷性、密着性を有するためハードコートとして有用な硬化膜を与える放射線硬化性樹脂組成物、及びその硬化膜を提供し、また、表面抵抗値が低く、また透明性の高い、帯電防止性ハードコートとして有用な積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、この様な状況に鑑みて鋭意研究した結果、反応性シリカ粒子、ラジカル重合性化合物、無機酸及び／又は有機酸の塩、及びアルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマを含有する放射線硬化性樹脂組成物を放射線硬化せしめて得られた層を、導電性を有する他の層と接して設置することにより、表面抵抗値が低く、また透明性の高い、帯電防止性ハードコートとして有用な積層体が見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

即ち、本発明は、表層に重合性不飽和基を有するシリカ粒子、2官能以上のラジカル重合性化合物、無機酸及び／又は有機酸の塩、及びアルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマを含有する放射線硬化性樹脂組成物、この放射線硬化性樹脂組成物に放射線を照射することにより硬化せしめて得られる硬化膜、また、基材層と、この硬化膜からなる層を有する積層体、好ましくは、基材層と、この硬化膜からなる第二の層との間に、導電性を有する第一の層を有することを特徴とする積層体を提供するものである。

【発明の効果】

【0011】

本発明の放射線硬化性樹脂組成物は、優れた耐擦傷性、密着性を有する硬化膜を与えることができる。このような特性を有する硬化膜は、本発明の組成物に放射線を照射して硬化せしめて得られる。この硬化膜は、ハードコートとして有用である。

また、本発明の積層体は、表面抵抗値が低く、また透明性の高い、帯電防止性ハードコートとして有用であり、例えば、プラスチック光学部品、タッチパネル、フィルム型液晶素子、プラスチック容器、建築内装材としての床材、壁材、人工大理石等の傷付き（擦傷）防止や汚染防止のためのハードコーティング材；各種基材の接着剤、シーリング材；印刷インクのバインダー材等として好適に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

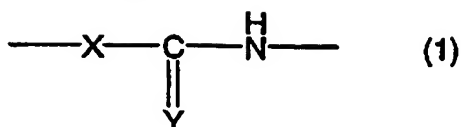
【0012】

以下、本発明の放射線硬化性樹脂組成物の各成分について説明する。

(A) 表層に重合性不飽和基を有するシリカ粒子

本発明の放射線硬化性樹脂組成物に用いられる、表層に重合性不飽和基を有するシリカ粒子(A)（以下、「反応性シリカ粒子(A)」という）は、例えば、シリカ粒子(Aa)と、重合性不飽和基及び下記式(1)の構造を有する有機化合物（以下、「有機化合物(Ab)」という）とを反応させて得ることができる。

【化1】



〔式中、Xは、NH、O（酸素原子）又はS（イオウ原子）を示し、Yは、O又はSを示す。〕

【0013】

(1) シリカ粒子 (Aa)

シリカ粒子 (Aa) は、粉体状又は溶剤分散ゾルであることが好ましい。溶剤分散ゾルである場合、他の成分との相溶性、分散性の観点から、分散媒は、有機溶剤が好ましい。このような有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、オクタノール等のアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のエステル類；エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のエーテル類；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類を挙げることができる。中でも、メタノール、イソプロパノール、ブタノール、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル、トルエン、キシレンが好ましい。

【0014】

シリカ粒子 (Aa) の数平均粒子径は、 $0.001\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ が好ましく、 $0.001\mu\text{m} \sim 0.2\mu\text{m}$ がさらに好ましく、 $0.001\mu\text{m} \sim 0.1\mu\text{m}$ が特に好ましい。数平均粒子径が $2\mu\text{m}$ を越えると、硬化膜としたときの透明性が低下したり、被膜としたときの表面状態が悪化する傾向がある。また、粒子の分散性を改良するために各種の界面活性剤やアミン類を添加してもよい。

【0015】

シリカ粒子として市販されている商品としては、例えば、コロイダルシリカとして、日産化学工業 (株) 製 商品名：メタノールシリカゾル、IPA-ST、MEK-ST、NBA-ST、XBA-ST、DMAC-ST、ST-UP、ST-OUP、ST-20、ST-40、ST-C、ST-N、ST-O、ST-50、ST-OL等を挙げることができる。

また、粉体シリカとしては、日本アエロジル (株) 製 商品名：アエロジル130、アエロジル300、アエロジル380、アエロジルTT600、アエロジルOX50、旭硝子 (株) 製 商品名：シルデックスH31、H32、H51、H52、H121、H122、日本シリカ工業 (株) 製 商品名：E220A、E220、富士シリシア (株) 製 商品名：SYLYSIA470、日本板硝子 (株) 製 商品名：SGフレーク等を挙げることができる。

【0016】

シリカ粒子 (Aa) の形状は、球状、中空状、多孔質状、棒状、板状、繊維状、又は不定形状のいずれでもよいが、好ましくは球状である。

シリカ粒子 (Aa) の比表面積（窒素を用いたBET比表面積測定法による）は、好ましくは、 $10 \sim 1,000\text{m}^2/\text{g}$ であり、さらに好ましくは、 $100 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ である。

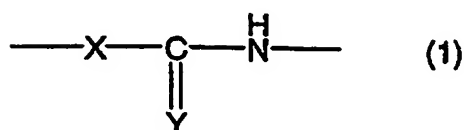
これらシリカ粒子 (Aa) の使用形態は、乾燥状態の粉末、又は水若しくは有機溶剤で分散した状態で用いることができる。例えば、上記の酸化物の溶剤分散ゾルとして市販されている微粒子状の酸化物粒子の有機溶剤分散液を直接用いることができる。特に、硬化膜に優れた透明性を要求する用途においては、酸化物の溶剤分散ゾルの利用が好ましい。

【0017】

(2) 有機化合物 (A b)

有機化合物 (A b) は、上述したように、重合性不飽和基及び下記式 (1) の構造を有している。

【化 2】



[式中、X は、NH、O (酸素原子) 又は S (イオウ原子) を示し、Y は、O 又は S を示す。]

この有機化合物 (A b) は、シラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物であることが好ましい。

【0018】

[重合性不飽和基]

有機化合物 (A b) に含まれる重合性不飽和基としては特に制限はないが、例えば、アクリロイル基、メタクリロイル基、ビニル基、プロペニル基、ブタジエニル基、スチリル基、エチニル基、シンナモイル基、マレエート基、アクリルアミド基を好適例として挙げることができる。

この重合性不飽和基は、活性ラジカル種により付加重合をする構成単位である。

【0019】

[式 (1) の構造]

有機化合物 (A b) に含まれる前記式 (1) の構造は、具体的には、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 、 $[-S-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=O)-NH-]$ 、 $[-NH-C(=S)-NH-]$ 、及び $[-S-C(=S)-NH-]$ の 6 種である。有機化合物 (A b) は、これらの構造を 1 種単独で又は 2 種以上有するものであってよい。中でも、熱安定性の観点から、 $[-O-C(=O)-NH-]$ 基と、 $[-O-C(=S)-NH-]$ 基及び $[-S-C(=O)-NH-]$ 基の少なくとも一つを有することが好ましい。

有機化合物 (A b) が前記式 (1) の構造を有することによって、本発明の放射線硬化性樹脂組成物の硬化膜に、優れた機械的強度、基材との密着性及び耐熱性等の特性が付与される。

【0020】

[シラノール基を有する化合物又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物]

有機化合物 (A b) は、分子内にシラノール基を有する化合物 (以下、「シラノール基含有化合物」ということがある) 又は加水分解によってシラノール基を生成する化合物 (以下、「シラノール基生成化合物」ということがある) であることが好ましい。このようなシラノール基生成化合物としては、ケイ素原子にアルコキシ基、アリールオキシ基、アセトキシ基、アミノ基、ハロゲン原子等が結合した化合物を挙げることができるが、ケイ素原子にアルコキシ基又はアリールオキシ基が結合した化合物、即ち、アルコキシシリル基含有化合物又はアリールオキシシリル基含有化合物が好ましい。

シラノール基又はシラノール基生成化合物のシラノール基生成部位は、縮合反応又は加水分解に続いて生じる縮合反応によって、シリカ粒子 (A a) と結合する構成単位である。

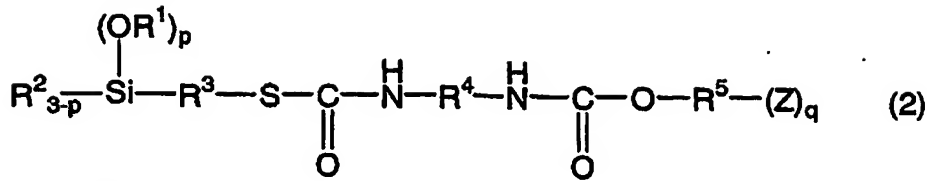
【0021】

[有機化合物 (A b) の好ましい態様]

有機化合物 (A b) の好ましい具体例としては、例えば、下記式 (2) に示す化合物を挙げることができる。

【0022】

【化3】



【0023】

式(2)中、 R^1 、 R^2 は、同一でも異なってもよいが、水素原子又は $C_1 \sim C_8$ のアルキル基若しくはアリール基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、オクチル基、フェニル基、キシリル基等を挙げることができる。ここで、 p は、1～3の整数である。

【0024】

$[(R^1O)_p R^{2}_{3-p} Si -]$ で示される基としては、例えば、トリメトキシシリル基、トリエトキシシリル基、トリフェノキシシリル基、メチルジメトキシシリル基、ジメチルメトキシシリル基等を挙げることができる。このような基のうち、トリメトキシシリル基又はトリエトキシシリル基等が好ましい。

R^3 は、 C_1 から C_{12} の脂肪族又は芳香族構造を有する2価の有機基であり、鎖状、分岐状又は環状の構造を含んでもよい。

また、 R^4 は、2価の有機基であり、通常、分子量14から1万、好ましくは、分子量76から500の2価の有機基の中から選ばれる。

R^5 は、 $(q+1)$ 価の有機基であり、好ましくは、鎖状、分岐状又は環状の飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基の中から選ばれる。

Z は、活性ラジカル種の存在下、分子間架橋反応をする重合性不飽和基を分子中に有する1価の有機基を示す。また、 q は、好ましくは、1～20の整数であり、さらに好ましくは、1～10の整数、特に好ましくは、1～5の整数である。

【0025】

本発明で用いられる有機化合物(Ab)の合成は、例えば、特開平9-100111号公報に記載された方法を用いることができる。

【0026】

シリカ粒子(Aa)表層の有機化合物(Ab)の量は、シリカ粒子(Aa)及び有機化合物(Ab)の合計を100重量%として、好ましくは、0.01重量%以上であり、さらに好ましくは、0.1重量%以上、特に好ましくは、1重量%以上である。0.01重量%未満であると、組成物中における反応性シリカ粒子(A)の分散性が十分でなく、得られる硬化膜の透明性、耐擦傷性が十分でなくなる場合がある。

また、反応性シリカ粒子(A)製造時の原料中のシリカ粒子(Aa)の配合割合は、好ましくは、5～99重量%であり、さらに好ましくは、10～98重量%である。

【0027】

本発明に用いられる成分(A)の配合(含有)量は、成分(A)、(B)、(C)、及び(D)の合計を100重量%として、5～90重量%が好ましく、10～80重量%がさらに好ましい。成分(A)の配合(含有)量が5重量%未満だと、硬化膜としたときに高硬度のものを得られないことがある。また、成分(A)の配合(含有)量が90重量%を超えると、成膜性が不十分となることがある。

【0028】

(B) 2官能以上のラジカル重合性化合物

本発明の放射線硬化性樹脂組成物に用いられるラジカル重合性化合物(B)は、2以上の重合性不飽和基を有する化合物であり、重合性不飽和基の数により、2官能から6官能の重合性不飽和基を有する化合物が代表的である。この成分(B)は、組成物の成膜性を高めるために好適に用いられる。

成分(B)としては、分子内に重合性不飽和基を2以上含むものであれば特に制限はないが、例えば、メラミンアクリレート類、(メタ)アクリルエステル類、ビニル化合物類

を挙げることができる。この中では、(メタ) アクリルエステル類が好ましい。製膜性を高めるためには、3官能以上が好ましく、4官能以上がさらに好ましく、6官能が特に好ましい。

【0029】

以下、本発明に用いられる成分(B)の具体例を列举する。

(メタ) アクリルエステル類としては、トリメチロールプロパントリ(メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、グリセリントリ(メタ) アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートトリ(メタ) アクリレート、エチレングルコールジ(メタ) アクリレート、1, 3-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ(メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ) アクリレート、ジエチレングルコールジ(メタ) アクリレート、トリエチレングルコールジ(メタ) アクリレート、ジプロピレングルコールジ(メタ) アクリレート、ビス(2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレートジ(メタ) アクリレート、及びこれらの化合物の原料であるアルコール類へのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物のポリ(メタ) アクリレート類、分子内に2以上の(メタ) アクリロイル基を有するオリゴエステル(メタ) アクリレート類、オリゴエーテル(メタ) アクリレート類、オリゴウレタン(メタ) アクリレート類、及びオリゴエポキシ(メタ) アクリレート類等を挙げることができる。この中では、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパントトラ(メタ) アクリレートが好ましい。

【0030】

ビニル化合物類としては、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等を挙げることができる。

【0031】

このような成分(B)の市販品としては、例えば、(株)三和ケミカル製 商品名: ニカラック MX-302、東亜合成(株)製 商品名: アロニックス M-400、M-408、M-450、M-305、M-309、M-310、M-315、M-320、M-350、M-360、M-208、M-210、M-215、M-220、M-225、M-233、M-240、M-245、M-260、M-270、M-1100、M-1200、M-1210、M-1310、M-1600、M-221、M-203、TO-924、TO-1270、TO-1231、TO-595、TO-756、TO-1343、TO-902、TO-904、TO-905、TO-1330、日本化薬(株)製 商品名: KAYARAD D-310、D-330、DPHA、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120、DN-0075、DN-2475、SR-295、SR-355、SR-399E、SR-494、SR-9041、SR-368、SR-415、SR-444、SR-454、SR-492、SR-499、SR-502、SR-9020、SR-9035、SR-111、SR-212、SR-213、SR-230、SR-259、SR-268、SR-272、SR-344、SR-349、SR-601、SR-602、SR-610、SR-9003、PET-30、T-1420、GPO-303、TC-120S、HDDA、NPGDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-551、R-712、R-167、R-526、R-551、R-712、R-604、R-684、TMPA、THE-330、TPA-320、TPA-330、KS-HDDA、KS-TPGDA、KS-TMPA、共栄社化学(株)製 商品名: ライトアクリレート PE-4A、DPE-6A、DTMP-4A等を挙げることができる。

【0032】

本発明に用いられる成分 (B) の配合 (含有) 量は、成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) の合計を 100 重量%として、5~80 重量%が好ましく、10~50 重量%がさらに好ましい。5 重量%未満又は 80 重量%を超えると、硬化膜としたときに高硬度のものを得られないことがある。

尚、本発明の組成物中には、成分 (B) の外に、必要に応じて、分子内に重合性不飽和基を 1 つ有する化合物を含有させてもよい。

【0033】

(C) 無機酸及び／又は有機酸の塩

本発明の放射線硬化性樹脂組成物には、(D) アルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマの共存下でイオンを生じ、電荷を輸送できる塩が必要である。このような塩としては、少なくとも下記のカチオンとアニオンからなる塩を挙げることができる。

【0034】

本発明で用いられる塩のカチオンとしては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン等のアルカリ金属イオン、ベリリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン等のアルカリ土類金属イオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、テトラ n-ブチルアンモニウムイオン等のテトラアルキルアンモニウムイオン、トリメチルベンジルアンモニウムイオン、トリエチルベンジルアンモニウムイオン、トリブチルベンジルアンモニウムイオン等の芳香族四級アンモニウムイオン及びアルキルピリジニウムイオン等の複素環四級アンモニウムイオン等があげられる。好ましくはリチウムイオン、ナトリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンである。

【0035】

本発明で用いられる塩のアニオンとしては、過塩素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸、六フッ化砒素イオン、硫酸イオン、ホウ酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、メタンスルホン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオン、トリフルオロ酢酸イオン、チオシアン酸イオン、ハロゲンイオン等があげられる。好ましくは、過塩素酸イオン、過ヨウ素酸イオン、ホウフッ化水素酸イオン、ヘキサフルオロリン酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンであり、特に好ましくは過塩素酸イオンである。

【0036】

本発明で用いられる塩例示としては、過塩素酸リチウム、過ヨウ素酸リチウム、ホウフッ化リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過ヨウ素酸ナトリウム、ホウフッ化水素酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、トリフルオロメタンスルホン酸ナトリウム、並びに過塩素酸、過ヨウ素酸、ホウフッ化水素酸、テトラフルオロリン酸又はトリフルオロメタンスルホン酸のテトラアルキルアンモニウム塩であり、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸のテトラアルキルアンモニウム塩等が好ましい。これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いることができる。

【0037】

本発明の成分 (C) としては、これらの塩の中で過塩素酸塩が好ましく用いられる。過塩素酸塩であれば、カチオン種は、上記に例示されたいずれであってもよい。

ただし、少なくとも一部が、リチウムイオン、ナトリウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオンからなる群から選ばれた 1 つのカチオンと過塩素酸イオンとからなる塩であることが好ましい。

【0038】

本発明に用いられる成分 (C) の配合 (含有) 量は、成分 (A)、(B)、(C)、及び (D) の合計を 100 重量%として、0.01~20 重量%が好ましく、0.1~10 重量%がさらに好ましい。成分 (C) の配合 (含有) 量が 0.01 重量%未満だと、積層体の表面抵抗が低くならない場合がある。また、成分 (C) の配合 (含有) 量が 20 重量%を超えると、硬化膜としたときに高硬度のものを得られないことがある。

【0039】

(D) アルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマ

本発明の放射線硬化性樹脂組成物に用いられる(D)アルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマは、硬化膜の透明性を向上させるために好適に用いられる。

成分(D)としては、ポリマの主鎖、側鎖にかかわらず、分子内にアルキレングリコール構造を含むものであれば特に制限はないが、その少なくとも一部は、ポリアルキレングリコール構造を有するポリマが好ましく、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体等を挙げることができる。

【0040】

本発明に用いられる成分(D)としては、アルキレングリコール構造の末端水酸基をウレタン化、又はエステル化反応し(メタ)アクリレート構造が導入された化合物も好適に用いられる。(メタ)アクリレート由来の構造を有する成分(D)は、成分(B)とラジカル重合し架橋構造をとるために、硬化膜の硬度が高くなる場合がある。

【0041】

本発明に用いられる成分(D)の分子量は、平均分子量で300以上10,000以下が好ましく、800以上5,000以下がさらに好ましい。成分(D)の分子量が300未満又は10,000を超えると、硬化膜としたときに透明度の高いものを得られないことがある。

【0042】

本発明に用いられる成分(D)の配合(含有)量は、成分(A)、(B)、(C)及び(D)の合計を100重量%として、1~50重量%が好ましく、5~30重量%がさらに好ましい。成分(D)の配合(含有)量が1重量%未満だと、硬化膜としたときに透明性の高いものが得られない場合がある。また、成分(D)の配合(含有)量が50重量%を超えると、硬化膜としたときに高硬度のものを得られないことがある。

【0043】

本発明に用いられる成分(D)は、前述の成分(C)と予め複合化させた導電性付与剤として用いることができる。このような導電性付与剤の市販品としては、例えば、日本カーリット株式会社製PEL20A、PEL100、PEL500、PEL20BBL、PEL415、PEL-100UVをあげることができる。中でも、PEL20A、PEL100、PEL-100UVが好適に用いられる。これらは、成分(C)として過塩素酸塩を用いている。

【0044】

上記成分(A)~(D)を含有する放射線硬化性樹脂組成物は、熱又は放射線を照射することだけで硬化するが、硬化速度をさらに高めるため、重合開始剤(E)として熱重合開始剤及び/又は光重合開始剤を配合してもよい。

尚、本発明において、放射線とは、可視光線、紫外線、遠紫外線、X線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線等を意味する。

【0045】

重合開始剤(E)の配合量は、成分(A)、(B)、(C)、及び(D)の合計を100重量%として、好ましくは、0.1~10重量%、さらに好ましくは、0.5~7重量%である。重合開始剤(E)は、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0046】

光重合開始剤としては、例えば、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、キサントン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アントラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4,4'-ジメトキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、ミヒラーケトン、ベンゾインプロピルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、チオキサントン、ジエチルチオキサントン、2-イソプロ

ピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシド等を挙げることができる。

【0047】

中でも、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノープロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、ビス-(2, 6-ジメトキシベンゾイル)-2, 4, 4-トリメチルペンチルホスフィンオキシドが好ましい。

【0048】

これらの光重合開始剤の市販品としては、チバスペシャルティケミカルズ(株)製 商品名: イルガキュア184、369、651、500、907、CGI1700、CGI1750、CGI1850、CG24-61、ダロキュア1116、1173、BASF社製ルシリンLR8728、UCB社製 商品名: ユベクリルP36等を挙げることができる。中でも、イルガキュア184、651、907、ダロキュア1173、ルシリンLR8728が好ましい。

【0049】

本発明においては、必要に応じて光重合開始剤と熱重合開始剤とを併用することができる。

好ましい熱重合開始剤としては、例えば、過酸化物、アゾ化合物を挙げることができ、具体例としては、ベンゾイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシベンゾエート、アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。

【0050】

上述の組成物の硬化に用いる放射線の線源としては、組成物を塗布後短時間で硬化させるものである限り特に制限はない。

可視光線の線源としては、例えば、直射日光、ランプ、蛍光灯、レーザー等を、また、紫外線の線源としては、例えば、水銀ランプ、ハライドランプ、レーザー等を、また、電子線の線源としては、例えば、市販されているタンゲステンフィラメントから発生する熱電子を利用する方式、金属に高電圧パルスを通じて発生させる冷陰極方式及びイオン化したガス状分子と金属電極との衝突により発生する2次電子を利用する2次電子方式等を挙げることができる。

【0051】

本発明の組成物には、上記成分に加え、本発明の効果を損なわない限り、必要に応じて、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料、染料等の添加剤をさらに添加することができる。

本発明の組成物は、上述した各成分を混合攪拌することにより調製できる。尚、調製時の条件(例えば、攪拌温度、攪拌時間等)は、各成分の種類等に応じて適宜できる。

本発明の組成物の塗布方法としては特に制限はなく、適用できる塗布方法としては、ロールコート、スプレーコート、フローコート、デイピング、スクリーン印刷、インクジェット印刷等の公知の方法を適用することができる。

【0052】

次に、本発明の積層体について説明する。

この積層体は、基材層と、上述した成分(A)～(D)を含有する放射線硬化性樹脂組成物に放射線を照射することにより硬化せしめて得られる硬化膜からなる層を有しており、好ましくは、基材層と、この硬化膜からなる第二の層との間に、導電性を有する第一の層を有している。

【0053】

第一の層は、導電性を有する透明性の高い膜である。第一の層は、導電性粒子及び/又

は導電性有機化合物を含有してなることが好適である。導電性粒子は金属酸化物粒子であるが、半導体の無機粒子であってもよい。第一の層の表面抵抗は、好ましくは $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以下、さらに好ましくは $1 \times 10^9 \Omega/\square$ 以下である。

【0054】

導電性粒子としては、単一金属の酸化物であってもよく、2種以上の合金からなる金属の酸化物であってもよい。半導体としては、酸素含量が化学量論からわずかにずれた組成の単一金属の酸化物であってもよく、不純物準位を形成する賦活剤との2種以上の元素の酸化物の固溶体、混晶等であってもよい。

【0055】

これら導電性粒子は、粉体又は有機溶媒に分散した状態で用いることができるが、均一分散性が得易いことから、有機溶媒中に分散した状態で組成物を調製することが好ましい。

【0056】

導電性粒子としては、例えば、錫ドーパ酸化インジウム (ITO)、アンチモンドープ酸化錫 (ATO)、フッ素ドーパ酸化錫 (FTO)、リンドーパ酸化錫 (PTO)、アンチモン酸亜鉛、インジウムドーパ酸化亜鉛、酸化ルテニウム、酸化レニウム、酸化銀、酸化ニッケル、酸化銅からなる群から選ばれる少なくとも1種の金属酸化物からなる粒子を挙げることができる。第一の層は、アンチモンドープ酸化錫の粒子を50重量%以上含有することが好ましい。

【0057】

このような導電性粒子の粉体としての市販品としては、例えば、三菱マテリアル (株) 製 商品名: T-1 (ITO)、三井金属 (株) 製 商品名: パストラン (ITO、ATO)、石原産業 (株) 製 商品名: SN-100P (ATO)、シーアイ化成 (株) 製 商品名: ナノテック ITO、日産化学工業 (株) 製 商品名: ATO、FTO等を挙げることができる。

【0058】

導電性粒子を有機溶媒に分散した市販品としては、例えば、石原産業 (株) 製 商品名: SNS-10M (MEK分散のアンチモンドープ酸化錫)、SNS-10B (ブタノール分散のアンチモンドープ酸化錫)、FSS-10M (イソプロピルアルコール分散のアンチモンドープ酸化錫)、日産化学工業 (株) 製 商品名: セルナックス CX-Z401M (メタノール分散のアンチモン酸亜鉛)、セルナックス CX-Z200IP (イソプロピルアルコール分散のアンチモン酸亜鉛) 等を挙げることができる。

【0059】

粉体状の導電性粒子を有機溶媒に分散する方法としては、例えば、導電性粒子に対して、分散剤、有機溶媒を添加し、分散メディアとしてジルコニア、ガラス、アルミナのビーズを加えて、ペイントシェーカーやヘンケルミキサー等で高速攪拌し分散する方法を挙げることができる。

分散剤の添加量は、組成物全体の0.1~5重量%が好ましい。分散剤としては、例えば、ポリアクリル酸アルカリ金属塩、ポリエーテルのリン酸エステルやポリエチレンオキシド/ポリプロピレンオキシドブロック重合体、ノニルフェニルポリエーテル、セチルアンモニウムクロライド等の、アニオン系、ノニオン系、カチオン系の界面活性剤を挙げることができる。

【0060】

有機溶媒の配合量は、導電性粒子100重量部に対し、好ましくは、20~4,000重量部、さらに好ましくは、100~1,000重量部である。溶媒量が20重量部未満であると、粘度が高いため均一の反応が困難であることがあり、4,000重量部を超えると、塗布性が低下することがある。

【0061】

このような有機溶媒としては、例えば、常圧での沸点が200℃以下の溶媒を挙げることができる。具体的には、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素

類、アミド類が用いられ、これらは、1種単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。中でも、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類が好ましい。

【0062】

ここで、アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール等を挙げることができる。

【0063】

ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等を挙げることができる。

エーテル類としては、例えば、ジブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート等を挙げることができる。

エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル等を挙げることができる。

炭化水素類としては、例えば、トルエン、キシレン等を挙げることができる。

アミド類としては、例えば、ホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0064】

中でも、イソプロピルアルコール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、乳酸エチル等が好ましい。

【0065】

導電性有機化合物としては、ポリアニリン、ポリチオフェン等の導電性ポリマ、7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン等の電荷移動錯体が挙げられる。中でもポリアニリンが好適に用いられる。

【0066】

導電性有機化合物の市販品としては、日本カーリット（株）製、PASインク（溶剤可溶性ポリアニリン溶液）、日本カーリット（株）製、有機半導体COS（7, 7, 8, 8-テトラシアノキノジメタン）が挙げられる。

【0067】

第一の層の透明性は、好ましくはヘイズが5%以下、さらに好ましくはヘイズが2%以下である。第一の層のヘイズが5%より大きいと、積層体としたときの透明性が劣る場合がある。

第一の層の全光線透過率は、好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。第一の層の全光線透過率が80%より小さいと、積層体の外観が劣る場合がある。

【0068】

第二の層は、上述した成分（A）～（D）を含有する放射線硬化性樹脂組成物に放射線を照射することにより硬化せしめて得られる硬化膜からなる。

【0069】

第二の層の厚みは、好ましくは1 μ m以上、さらに好ましくは3 μ m以上である。第二の層の厚みが1 μ mより小さいと、積層体の硬度が不十分となる場合がある。

第二の層の透明性は、好ましくはヘイズが5%以下、さらに好ましくはヘイズが2%以下である。第二の層のヘイズが5%より大きいと、積層体としたときの透明性が劣る場合がある。

第二の層の全光線透過率は、好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。第二の層の全光線透過率が80%より小さいと、積層体の外観が劣る場合がある。

【0070】

第二の層の表面抵抗は、 $1 \times 10^{12} \Omega/\square$ 以下、好ましくは、 $1 \times 10^{10} \Omega/\square$ 以下、さらに好ましくは、 $1 \times 10^8 \Omega/\square$ 以下である。

【0071】

第二の層の膜厚は、タッチパネル、CRT等の最表面での耐擦傷性を重視する用途では比較的厚く、好ましくは、 $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ である。

また、膜厚が $3\mu\text{m}$ 以上の場合におけるヘイズ値は、1%以下であることが好ましい。

【0072】

本発明の積層体に用いられる基材の材質には特に制限はなく、ガラス、プラスチック等がフィルム、ファイバー状の形状で好ましく用いられる。特に好ましい機材は、プラスチックフィルムである。そのようなプラスチックとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン/ポリメタクリレート共重合体、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、トリアセチルセルロース、ジエチレングリコールのジアリルカーボネート(CR-39)、ABS、ナイロン(商品名)、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、環化ポリオレフィン樹脂等を挙げることができる。

【0073】

本発明の積層体では、第二の層の上に、さらに他の層(例えば、高屈折率層や低屈折率層等)を設けることができる。また、基材層と第一の層との間や、第一の層と第二の層との間に他の層(例えば、中屈折率層や高屈折率層等)を設けることもできる。このような積層体は、公知の方法を用いて製造することができる。

【実施例】

【0074】

以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に何ら制限を受けるものではない。尚、以下において、部、%は、特に断らない限り、それぞれ重量部、重量%を示す。

【0075】

〔製造例1〕 有機化合物(Ab)の合成

乾燥空气中、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン7.8部、ジブチル錫ジラウレート0.2部からなる溶液に対し、イソホロンジイソシアネート20.6部を 50°C で1時間かけて滴下後、 60°C で3時間攪拌した。これにペンタエリスリトールトリアクリレート71.4部を 30°C で1時間かけて滴下後、 60°C で3時間攪拌した。生成物中の残存イソシアネートを分析したところ、0.1%以下であり、反応がほぼ定量的に終了したことを示し、チオウレタン結合、ウレタン結合、アルコキシシリル基、及び、重合性不飽和基を分子中に有する化合物(有機化合物(Ab-1))を得た。

【0076】

〔製造例2〕 反応性シリカ粒子(A)の製造

製造例1で合成した有機化合物(Ab-1)8.7部、メチルエチルケトンシリカゾル(日産化学工業(株)製 商品名:MEK-ST、数平均粒子径 $0.022\mu\text{m}$ 、シリカ濃度30%)91.3部、イオン交換水0.1部の混合液を、 60°C 、3時間攪拌後、オルト蟻酸メチルエステル1.4部を添加し、さらに1時間同一温度で加熱攪拌することで反応性粒子(A)分散液(分散液(A-1))を得た。この分散液(A-1)をアルミ皿に2g秤量後、 175°C のホットプレート上で1時間乾燥、秤量して固形分含量を求めたところ、35%であった。

【0077】

〔製造例3〕

メチルエチルケトンATOゾル(石原産業(株)SNS-10M)94.4部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート4.0部、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1 1.0部、p-メトキシフェノール0.01部の混合液を、 25°C で3時間攪拌することで組成物1を得た。この組成物1の固形分含量を製造例2と同様の条件で求めたところ、34%であった。

【0078】

〔製造例4〕

ポリアニリンのN-メチル-2-ピロリドン溶液(日本カーリット(株)製、PASイ

ンクA液) 20部、ポリアニリンのドーパント(日本カーリット(株)製、PASインクB液) 20部、ポリアニリンの硬化剤(日本カーリット(株)製PASインクC液) 1部の混合液を25℃で30分攪拌することで組成物2を得た。

【0079】

[比較例1]

製造例2で得た分散液(A-1) 73.5部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート24.1部、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン1.5部、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパノン-1 0.9部、p-メトキシフェノール0.01部の混合液を、25℃で3時間攪拌することで組成物3を得た。この組成物3の固形分含量を製造例2と同様の条件で求めたところ、51%であった。

【0080】

[実施例1]

比較例1で得た組成物3 100部に過塩素酸リチウムと平均分子量1,300のポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体を10:90の比で複合化させた導電性付与剤(日本カーリット(株)製、PEL20A) 10部、メチルエチルケトン10部の混合液を、25℃で3時間攪拌することで組成物4を得た。この組成物4の固形分含量を製造例2と同様の条件で求めたところ、51%であった。

【0081】

[実施例2]

比較例1で得た組成物3 100部に過塩素酸リチウムと平均分子量1,300のポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体を10:90の比で複合化させた導電性付与剤(日本カーリット(株)製、PEL20A) 20部、メチルエチルケトン20部の混合液を、25℃で3時間攪拌することで組成物5を得た。この組成物5の固形分含量を製造例2と同様の条件で求めたところ、51%であった。

【0082】

[実施例3]

実施例2において、過塩素酸リチウムと平均分子量1,300のポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体を10:90の比で複合化させた導電性付与剤(日本カーリット(株)製PEL20A)に代えて、過塩素酸リチウムと末端をウレタンアクリレート変性したポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体を10:90の比で複合化させた導電性付与剤(日本カーリット(株)製PEL100UV)を用いたほかは実施例2と同様にして組成物6を得た。この組成物6の固形分含量を製造例2と同様の条件で求めたところ、52%であった。

【0083】

製造例3及び4で調製した組成物の各成分の割合を表1に示す。また、比較例1及び実施例1~3で調製した組成物の各成分の割合を表2示す。

【0084】

【表1】

	製造例 3	製造例 4
組成物番号	1	2
ATOのMEK分散液	94.4	
B-1	4.0	
E-2	1.0	
p-メトキシフェノール	0.01	
PASインクA液		20
PASインクB液		20
PASインクC液		1
合計	99.41	41
固形分含量 (%)	34	0

【0085】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1
組成物番号	4	5	6	3
<u>反応性シリカ粒子 (A)</u>				
A-1	44.8	41.1	41.1	49.3
<u>ラジカル重合性化合物 (B)</u>				
B-1	41.9	38.4	38.4	46.1
<u>過塩素酸塩 (C)</u>				
C-1	0.9	1.7	1.7	
<u>有機ポリマ (D)</u>				
D-1	8.2	15.0		
D-2			15.0	
<u>ラジカル重合開始剤 (E)</u>				
E-1	2.6	2.4	2.4	2.9
E-2	1.6	1.4	1.4	1.7
<u>有機溶剤</u>				
MEK	100	100	100	100
合 計	200	200	200	200
固形分含量 (%)	51	51	52	51

【0086】

尚、表1及び表2で用いた各成分は、以下の通りである。

- A-1: 製造例2で製造した反応性シリカ粒子 (A)
 B-1: ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート
 C-1: 過塩素酸リチウム
 D-1: ポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体
 D-2: 末端ウレタンアクリル変性したポリエチレングリコールとポリプロピレングリコールの共重合体
 E-1: 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン
 E-2: 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1

MEK: メチルエチルケトン

【0087】

[実施例4]

製造例3で得られた組成物1を、東洋紡績(株)製の厚さ $188\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(#A4300)上にバーコーターを用いて乾燥膜厚 $0.5\mu\text{m}$ になるように塗布した後、 80°C の熱風式乾燥機中で3分間乾燥し、コンベア式水銀ランプを用いて $1\text{J}/\text{cm}^2$ の光量で照射して第一の層を形成した。

さらに、この第一の層の上に、実施例1で得られた組成物4をバーコーターで膜厚 $5\mu\text{m}$ に塗装後、 80°C の熱風式乾燥炉中で1分間静置後、大気下、オーク製作所製コンベア式水銀ランプを用い、 $1\text{J}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射して第二の層を形成した。

次いで、 23°C 、相対湿度 50% の状態では24時間静置後、これを積層体の試験片とした。

【0088】

[実施例5~7、比較例2]

実施例4で用いた組成物1、組成物4に代えて、表3に示す組成物を用いたほかは、実施例4と同様にして積層体の試験片を得た。

【0089】

[実施例8]

実施例1で得られた組成物4を、東洋紡績(株)製の厚さ $188\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート(#A4300)上にバーコーターを用いて乾燥膜厚 $5\mu\text{m}$ になるように塗布した後、 80°C の熱風式乾燥機中で3分間乾燥し、コンベア式水銀ランプを用いて $1\text{J}/\text{cm}^2$ の光量で照射して第二の層のみを形成した。

次いで、 23°C 、相対湿度 50% の状態では24時間静置後、これを試験片とした。

【0090】

[積層体の評価]

本発明の効果を明らかにするため、上記積層体の評価を行った。以下にその評価方法を示す。また、評価結果を表3に示す。

【0091】

[透明性]

須賀製作所(株)製 カラーヘイズメーターを用い、ASTM D1003に従いヘイズ値(%)を測定し、基材フィルムのヘイズ値(0.7%)を差し引いた値として評価した。

[帯電防止性]

ヒューレット パッカード社製 ハイレジスタンスメータ 形式HP4339Aを用い、電極面積 $26\text{mm}\Phi$ 、印加電圧 100V で表面抵抗(Ω/\square)を測定した。

[鉛筆硬度]

JIS K5400に従い、荷重 1kg の条件で鉛筆引っ掻き試験機を用いて測定した。

【0092】

【表 3】

			実施例					比較例
			4	5	6	7	8	2
積層体	第一の層	組成物番号	1	1	1	2	なし	1
	第二の層	組成物番号	4	5	6	4	4	3
	評価	透明性 (%) 帯電防止性 (Ω/\square) 鉛筆硬度	0.7 3×10^{10} 2H	0.7 1×10^9 H	0.6 4×10^{10} 2H	0.9 2×10^9 2H	0.7 3×10^{13} 2H	0.8 3×10^{15} 2H

【産業上の利用可能性】

【0093】

本発明の放射線硬化性樹脂組成物の硬化膜は、優れた耐擦傷性、密着性を有するためハードコートとして有用である。

また、本発明の積層体は、優れた帯電防止機能を有するため、フィルム状、板状、又はレンズ等の各種形状の基材に配設されることにより帯電防止膜として有用である。

本発明の硬化膜あるいは積層体の適用例としては、例えば、タッチパネル用保護膜、転写箔、光ディスク用ハードコート、自動車用ウインドフィルム、レンズ用の帯電防止保護膜、化粧品容器等の高意匠性の容器の表面保護膜等主として製品表面傷防止や静電気による塵埃の付着を防止する目的でなされるハードコートとしての利用、また、CRT、液晶表示パネル、プラズマ表示パネル、エレクトロルミネッセンス表示パネル等の各種表示パネル用の帯電防止性反射防止膜としての利用、プラスチックレンズ、偏光フィルム、太陽電池パネル等の帯電防止性反射防止膜としての利用等を挙げることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 優れた耐擦傷性、密着性を有する硬化膜を与える放射線硬化性樹脂組成物及びその硬化膜、並びに、表面抵抗値が低く、透明性の高い積層体を提供する。

【解決手段】 下記成分(A)～(D)を含有する放射線硬化性樹脂組成物。

- (A) 表層に重合性不飽和基を有するシリカ粒子
- (B) 2官能以上のラジカル重合性化合物
- (C) 無機酸及び／又は有機酸の塩
- (D) アルキレングリコール由来の構造単位を有する有機ポリマ

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 2 7 8 2 1 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 1 7 8]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日
 [変更理由] 住所変更
 住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
 氏 名 ジェイエスアール株式会社

2. 変更年月日 2 0 0 3 年 9 月 1 日
 [変更理由] 名称変更
 住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号
 氏 名 J S R 株式会社